PROGRAMMES DE SCIENCES PHYSIQUES

MATHEMATIQUES SPECIALES
M ET M'

PROGRAMME DE PHYSIQUE

Le programme donné dans les paragraphes suivants ne préjuge en rien de la méthode d'exposition qui sera utilisée. Il constitue seulement la somme des connaissances qui devront être acquises.

Compte tenu des diverses méthodes d'exposition possibles de ce programme, il ne pourra être demandé de questions de cours *aux épreuves écrites* des concours d'entrée dans les grandes Ecoles scientifiques.

Les épreuves orales de ces concours pourront comporter des questions de cours portant exclusivement sur le programme de seconde année.

Les problèmes et exercices proposés aux épreuves écrites et orales pourront porter sur les programmes de première et de seconde année. Toutefois, un problème portant *uniquement* sur l'optique géométrique est exclu.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
A. — Thermodynamique	**Les limitations prescrites par les présents commentaires obligent les examinateurs dans les divers concours.**
L'enseignement de la thermodynamique ne figure qu'en première année.	
Le professeur de seconde année se limitera à des problèmes et exercices de révision portant sur le programme correspondant de première année.	
B. — Mécanique classique des systèmes	
CINÉTIQUE.	
— Masse d'un point matériel ; centre d'inertie d'un système matériel.	
— Torseur cinétique (ou des quantités de mouvement) et torseur dynamique (ou des quantités d'accélération) d'un système matériel. Energie cinétique.	
— Cas du solide indéformable. Opérateur d'inertie, représentation analytique.	
DYNAMIQUE.	
— Forces et couples extérieurs et intérieurs à un système matériel ; forces et couples donnés ; forces et couples de liaison.	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
— Référentiels galiléens ; principe fondamental de la dynamique : théorème de l'action et de la réaction.	
— Référentiels non galiléens.	
— Contact de deux solides ; frottement de glissement.	— On citera les trois types de frottement, mais on ne traitera que les lois de Coulomb relatives au frottement de glissement ; aucun exercice ou problème ne sera donné sur le frottement de roulement et de pivotement. On montrera que ces recours phénoménologiques sont nécessaires pour la résolution de certains problèmes.
— Travail d'un système de forces. Théorème de l'énergie cinétique. Intégrale première de l'énergie cinétique.	— Les notions de déplacement virtuel et de travail virtuel sont strictement hors du programme.
— Application au mouvement du point matériel et à celui d'un solide mobile autour d'un axe fixe. Oscillateurs harmoniques, oscillateurs amortis, oscillations forcées, résonance.	— L'étude des oscillateurs pourra être faite parallèlement à celle des circuits parcourus par des courants sinusoïdaux ; les analogies électromécaniques seront soulignées. L'étude du couplage de deux oscillateurs sera effectuée en exercice.
— Mouvement d'un point matériel soumis à une force centrale, étude du cas particulier du champ gravitationnel.	

— Mouvement d'un solide autour d'un point fixe.	— On montrera comment on peut trouver les trois équations permettant d'étudier le mouvement du solide dans le seul cas d'une toupie symétrique.
	— On ne discutera pas de la stabilité des petits mouvements.
	Le gyroscope est exclu du programme.
C. — Mécanique relativiste	
— Expérience de Michelson. Incompatibilité avec la cinématique classique.	
— Notion d'événement. Coordonnées spatiales et temporelles d'un même événement dans deux repères galiléens. Transformation spéciale de Lorentz.	
Intervalle entre deux événements. Invariance dans un changement de repère galiléen. Notion de quadrivecteurs. Interprétation géométrique de la transformation spéciale de Lorentz par une rotation dans l'espace-temps.	— On conviendra d'écrire : $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2$. On conviendra de prendre réelles les quatre composantes de tout quadrivecteur.
— Temps propre. Longueur propre. Contraction des longueurs et dilatation des durées.	
— Loi de transformation des vitesses dans un changement de repère galiléen. Quadrivecteur vitesse propre.	— On donnera des applications simples, par exemple : aberration de la lumière, effet Doppler relativistes.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
— Quadrivecteur impulsion - énergie. Principe fondamental de la dynamique relativiste. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme ou magnétique uniforme. Energie au repos. Chocs élastiques et inélastiques entre particules relativistes. Défaut de masse. Effet Compton.	— Le terme de « masse variable » est prohibé. — A propos du défaut de masse on se limitera à une réaction de fusion simple, par exemple : deuton + deuton → α + énergie.
D. — Electromagnétisme — Rappel du théorème de Gauss. Equation de Poisson. Expression générale du potentiel V créé par une distribution volumique de densité ρ. Energie électrostatique. Actions mécaniques entre conducteurs chargés en équilibre. Action d'un champ électrique sur un dipôle. — Densité de courant. Intensité. Conservation de la charge ; relation de continuité ; forme locale de la loi d'Ohm ; conductivité. Loi de Joule. — Expression générale du champ magnétique $\vec{B}$ créé par un courant stationnaire de	— On établira l'expression : $U = \iiint \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 \, d\tau$ de l'énergie électrostatique d'un système de charges localisées.

densité $\vec{j}$. Caractère conservatif du flux magnétique ; expression locale. Existence et forme générale du potentiel vecteur. Rotationnel du champ et théorème d'Ampère. Travail des forces magnétiques. Application au cas particulier d'une petite spire : notion de dipôle magnétique ; action d'un champ sur un dipôle magnétique. — Phénomènes d'induction électromagnétique : déplacement d'un circuit dans un champ magnétique permanent ; circuit fixe dans un champ variable ; loi de Faraday ; forme locale ; champ électromoteur ; force électromotrice. — Induction mutuelle, induction propre. — Energie d'un système de circuits ; énergie magnétique.	— On fera la démonstration dans cas d'une spire circulaire et on admettra que le résultat est général. Le potentiel scalaire magnétique est hors du programme.
— Loi d'Ohm généralisée, réseaux en régime continu et en régime variable.	— On établira l'expression de l'énergie de constitution d'un système de courants localisés : $U = \iiint \frac{1}{2\mu_0} B^2 \, d\tau.$ — On distinguera les générateurs de courant et les générateurs de tension.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
— Cas des courants sinusoïdaux monophasés ; impédance, puissance.	— On utilisera une notation complexe. Toutes notions sur les quadripôles sont en dehors du programme.
— Notions sur les appareils de mesures électriques : galvanomètre, ampèremètre et voltmètre magnéto-électriques. Wattmètre.	— On ne traitera ni du galvanomètre balistique ni du fluxmètre ; on ne fera aucune théorie du wattmètre en courant alternatif.
— Equations de Maxwell dans le vide. Equations de propagation des champs électrique et magnétique. Forme de la solution générale dans le cas d'une propagation rectiligne et interprétation.	— La notion de courant de déplacement pourra être introduite par la loi de conservation de la charge, et des exemples simples de problèmes dépendant du temps (par exemple : charge ou décharge d'un condensateur plan, écoulement de charges à partir d'un point).
— Etude de l'onde plane monochromatique ; vecteur d'onde. Vitesse de phase. Transversalité du champ. Polarisation de l'onde.	— On utilisera la notation $\exp i\left(\vec{k}\,.\,\vec{r} - \omega t.\right)$ On envisagera les cas de polarisation rectiligne, circulaire et elliptique de l'onde.
— Energie électromagnétique, vecteur de Poynting ; densité d'énergie électromagnétique.	— L'étude de la propagation dans les guides d'ondes est hors programme.

— Réflexion sous incidence normale sur un plan conducteur métallique parfait. Ondes stationnaires.	— Si le niveau de la classe le permet, le professeur pourra conclure l'exposé de l'électromagnétisme — ou commencer cet exposé — en utilisant le formalisme quadridimensionnel de la mécanique relativiste. Dans tous les cas, cela ne pourra être exigé des élèves ni à l'écrit, ni à l'oral.
E. — Optique : propagation des ondes et éléments d'optique physique	
— Représentation de la propagation d'une onde plane dans un milieu parfaitement transparent, linéaire, homogène, isotrope et non magnétique, caractérisé par le coefficient ε.	— On ne considérera que le cas où la permittivité ε est réelle.
— Conditions de continuité imposées aux champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ à la surface de séparation de deux milieux du type précédent. Réflexion et réfraction. Lois de Descartes.	— Les facteurs de réflexion et de transmission sont hors programme.
— Interférences non localisées entre deux ondes planes.	
— Principe d'Huygens-Fresnel. Exemple d'application : la diffraction à l'infini par une fente.	— On pourra utiliser, pour cette étude, les miroirs de Fresnel ou les trous de Young.

PROGRAMME DE CHIMIE

Toute question de cours portant sur le programme de première année est exclue des épreuves écrites et orales des concours.

Par contre, les problèmes et exercices pourront porter sur les programmes des deux années.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
A. — Thermodynamique et solutions électrolytiques aqueuses	
Exercices sur les questions suivantes prévues au programme de première année : les chaleurs de réactions, les équilibres et leurs déplacements, la cinétique chimique et les solutions aqueuses électrolytiques.	
B. — Chimie minérale	
1. Etude d'équilibres : équilibre entre le carbone, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone ; équilibre entre le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le fer et les oxydes de fer.	
2. Synthèse de l'ammoniac.	

3. Etude du passage du sulfure d'hydrogène à l'acide sulfurique. On donnera à cette occasion quelques indications sur le mode de passage industriel.	
4. Etude des propriétés, en solution aqueuse, des corps suivants : chlore, iode, chlorure d'hydrogène, sulfure d'hydrogène, dioxyde de soufre, ammoniac, acide nitrique, sels de fer.	
5. Etude du fer limitée aux propriétés du métal.	— Toute étude technologique relative au fer et à ses composés est exclue.
C. — Chimie organique	
1. Chaînes carbonées et cycles ; fonctions et groupements fonctionnels.	— Ces notions serviront à une introduction à la classification en chimie organique en se limitant aux corps cités dans le programme.
2. Réactions de substitution.	
Exemples de quelques réactions des alcanes et de leurs dérivés monohalogénés. Mécanismes SN_1 et SN_2. Inversion de Walden.	
Passage des dérivés monohalogénés aux organomagnésiens.	
3. Réactions d'addition sur le groupement C = C des alcènes : hydrogène, halogènes,	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
halogénures d'hydrogène, eau, acide sulfurique ; polymérisation. Craquage et déshydrogénation comme sources d'éthyléniques et d'hydrogène. 4. Réactions d'addition sur le groupement C = O aldéhydique : hydrogène, halogénures d'hydrogène, cyanure d'hydrogène, organomagnésiens. Aldolisation. Oxydation. 5. Comparaison des additions sur les liaisons doubles C = C et C = O (aldéhydiques).	

MATHEMATIQUES SPECIALES
P ET P'

PROGRAMME DE PHYSIQUE

Le programme donné dans les paragraphes suivants ne préjuge en rien de la méthode d'exposition qui sera utilisée. Il constitue seulement la somme des connaissances qui devront être acquises.

Compte tenu des diverses méthodes d'exposition possibles de ce programme, il ne pourra être demandé de questions de cours aux *épreuves écrites* des concours d'entrée dans les grandes Ecoles scientifiques.

Les épreuves orales de ces concours pourront comporter des questions de cours portant exclusivement sur le programme de seconde année.

Les problèmes et exercices proposés aux épreuves écrites et orales pourront porter sur les programmes de première et de seconde année. Toutefois, un problème portant *uniquement* sur l'optique géométrique est exclu.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
A. — Thermodynamique L'enseignement de la thermodynamique ne figure qu'en première année.	**Les limitations prescrites par les présents commentaires obligent les examinateurs dans les divers concours.**

PROGRAMME	COMMENTAIRES
Le professeur de seconde année se limitera à des problèmes et exercices de révision portant sur le programme correspondant de première année.	
B. — **Mécanique classique des systèmes**	
CINÉTIQUE.	
— Masse d'un point matériel ; centre d'inertie d'un système matériel.	
— Torseur cinétique (ou des quantités de mouvement) et torseur dynamique (ou des quantités d'accélération) d'un système matériel. Energie cinétique.	
— Cas du solide indéformable. Opérateur d'inertie, représentation analytique.	
DYNAMIQUE.	
— Forces et couples extérieurs et intérieurs à un système matériel ; forces et couples donnés ; forces et couples de liaison.	
— Référentiels galiléens ; principe fondamental de la dynamique ; théorème de l'action et de la réaction.	

— Référentiels non galiléens.	
— Contacts de deux solides ; frottement de glissement.	— On citera les trois types de frottement, mais on ne traitera que les lois de Coulomb relatives au frottement de glissement ; aucun exercice ou problème ne sera donné sur le frottement de roulement et de pivotement. On montrera que ces recours phénoménologiques sont nécessaires pour la résolution de certains problèmes.
— Travail d'un système de forces. Théorème de l'énergie cinétique. Intégrale première de l'énergie cinétique.	— Les notions de déplacement virtuel et de travail virtuel sont strictement hors du programme.
— Application au mouvement du point matériel et à celui d'un solide mobile autour d'un axe fixe. Oscillateurs harmoniques ; oscillateurs amortis ; oscillations forcées, résonance.	— L'étude des oscillateurs pourra être faite parallèlement à celle des circuit parcourus par des courants sinusoïdaux ; les analogies électromécaniques seront soulignées. L'étude du couplage de deux oscillateurs sera effectuée en exercice.
— Mouvement d'un point matériel soumis à une force centrale ; étude du cas particulier du champ gravitationnel.	
C. — **Mécanique relativiste**	
— Expérience de Michelson. Incompatibilité avec la cinématique classique.	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
— Notion d'événement. Coordonnées spatiales et temporelles d'un même événement dans deux repères galiléens. Transformation spéciale de Lorentz.	
— Intervalle entre deux événements. Invariance dans un changement de repère galiléen. Notion de quadrivecteurs. Interprétation géométrique de la transformation spéciale de Lorentz par une rotation dans l'espace-temps.	— On conviendra d'écrire : $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2$. On conviendra de prendre réelles les quatre composantes de tout quadrivecteur.
— Temps propre. Longueur propre. Contraction des longueurs et dilatation des durées.	
— Loi de transformation des vitesses dans un changement de repère galiléen. Quadrivecteur vitesse propre.	— On donnera des applications simples, par exemple : aberration de la lumière, effet Doppler relativistes.
— Quadrivecteur impulsion - énergie. Principe fondamental de la dynamique relativiste. Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme ou magnétique uniforme. Energie au repos. Chocs élastiques et inélastiques, entre particules relativistes. Défaut de masse.	— Le terme de « masse variable » est prohibé.
Effet Compton.	— A propos du défaut de masse, on se limitera à une réaction de fusion simple, par exemple : deuton + deuton → α + énergie.

D. — **Electromagnétisme dans le vide**	
— Rappel du théorème de Gauss. Equation de Poisson. Expression générale du potentiel V créé par une distribution volumique de densité ρ. Energie électrostatique. Actions mécaniques entre conducteurs chargés en équilibre. Action d'un champ électrique sur un dipôle.	— On établira l'expression : $U = \iiint \frac{1}{2}\,\varepsilon_0\,E^2\,d\tau$ de l'énergie électrostatique d'un système de charges localisées.
— Densité de courant. Intensité. Conservation de la charge ; relation de continuité ; forme locale de la loi d'Ohm ; conductivité. Loi de Joule.	
— Expression générale du champ magnétique $\vec{B}$ créé par un courant stationnaire de densité $\vec{j}$. Caractère conservatif du flux magnétique ; expression locale. Existence et forme générale du potentiel vecteur. Rotationnel du champ et théorème d'Ampère. Travail des forces magnétiques. Application au cas particulier d'une petite spire : notion de dipôle magnétique ; action d'un champ sur un dipôle magnétique.	— On fera la démonstration dans le cas d'une spire circulaire et on admettra que le résultat est général. Le potentiel scalaire magnétique est hors du programme.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
Phénomènes d'induction électromagnétique : déplacement d'un circuit dans un champ magnétique permanent ; circuit fixe dans un champ variable ; loi de Faraday ; forme locale ; champ électromoteur, force électromotrice.	
— Induction mutuelle, induction propre.	
— Energie d'un système de circuits ; énergie magnétique.	— On établira l'expression de l'énergie de constitution d'un système de courants localisés : $U = \iiint \frac{1}{2\mu_0} B^2 \, d\tau$
— Loi d'Ohm généralisée, réseaux en régime continu et en régime variable.	— On distinguera les générateurs de courant et les générateurs de tension.
— Cas des courants sinusoïdaux monophasés ; impédance, puissance.	— On utilisera une notation complexe.
Notions sur les appareils de mesures électriques : galvanomètre, ampèremètre et voltmètre magnéto-électriques. Wattmètre.	Toutes notions sur les quadripôles sont en dehors du programme. — On ne traitera ni du galvanomètre balistique ni du fluxmètre ; on ne fera aucune théorie du wattmètre en courant alternatif.

— Equations de Maxwell dans le vide. Equations de propagation des champs électrique et magnétique. Forme de la solution générale dans le cas d'une propagation rectiligne et interprétation.	— La notion de courant de déplacement pourra être introduite par la loi de conservation de la charge, et des exemples simples de problèmes dépendant du temps (par exemple : charge ou décharge d'un condensateur plan, écoulements de charges à partir d'un point).
— Etude de l'onde plane monochromatique : vecteur d'onde. Vitesse de phase ; transversalité du champ ; polarisation de l'onde.	— On utilisera la notation $\exp i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t\right)$ On envisagera les cas de polarisation rectiligne, circulaire et elliptique de l'onde.
— Energie électromagnétique ; vecteur de Poynting ; densité d'énergie électromagnétique.	— L'étude de la propagation dans les guides d'ondes est hors programme.
— Réflexion sous incidence normale sur un plan conducteur métallique parfait. Ondes stationnaires.	— Si le niveau de la classe le permet, le professeur pourra conclure l'exposé de l'électromagnétisme — ou commencer cet exposé — en utilisant le formalisme quadridimensionnel de la mécanique relativiste. Dans tous les cas, cela ne pourra être exigé des élèves ni à l'écrit, ni à l'oral.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
E. — Electromagnétisme dans la matière	
I. — MILIEUX DIÉLECTRIQUES.	
— Notions sur les processus microscopiques de polarisation : polarisation électronique, polarisation atomique ou ionique, polarisation dipolaire (ou d'orientation).	— Pour les polarisations atomiques et ioniques, on traitera le modèle de la charge élastiquement liée : variation de la polarisabilité due à une fréquence propre de la matière. Pour la polarisation d'orientation, le calcul sera effectué en exercice en introduisant la loi de répartition de Boltzmann.
— Champ électrique macroscopique. Vecteur polarisation macroscopique. Distribution macroscopique de charges et courants équivalents.	— On distinguera le champ microscopique, le champ macroscopique et le champ local. — On introduira le champ macroscopique comme une moyenne spatiale du champ microscopique.
— Approximation linéaire ; susceptibilité.	— Pour les milieux denses isotropes, on admettra l'expression de Lorentz du champ local ; sa justification sera traitée seulement en exercice. — On indiquera l'existence de l'hystérésis diélectrique.
— Vecteur « déplacement électrique » $\vec{D}$. Relations de continuité.	
II. — MILIEUX MAGNÉTIQUES.	
— Sources microscopiques du champ magnétique : moments cinétiques et magnétiques, orbitaux et de spin. Expérience de Stern et Gerlach.	
— Champ magnétique macroscopique $\vec{B}$.	— On introduira le champ macroscopique comme une moyenne spatiale du champ microscopique.
Vecteur aimantation macroscopique. Courants macroscopiques équivalents. Susceptibilité magnétique.	
— Diamagnétisme. Paramagnétisme.	— On se bornera à l'étude macroscopique du diamagnétisme. On pourra utiliser les résultats de l'expérience de Stern et Gerlach (quantification spatiale) pour effectuer le calcul du paramagnétisme pour un spin 1/2.
— Ferromagnétisme. Etude macroscopique ; vecteur $\vec{H}$; perméabilité, hystérésis.	— On signalera l'existence d'une interaction non magnétique entre les spins. — La théorie générale des circuits magnétiques est hors programme.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
F. — Optique ondulatoire et corpusculaire	
— Equations de propagation des champs macroscopiques.	
— Indice ; indice complexe ; dispersion ; absorption ; vitesse de groupe (dans le cas de la dispersion normale seulement).	— Pour un modèle de charges élastiquement liées, on donnera l'expression de $n(\omega)$. On pourra faire le lien avec les spectres atomiques et les spectres moléculaires d'absorption dans l'infra-rouge.
— Réflexion et réfraction à la surface de séparation de deux milieux ; lois de Descartes ; facteur de réflexion pour les amplitudes et pour les flux d'énergie, dans le cas de l'incidence normale.	
— Interférences de deux ondes cohérentes en optique.	— Toute étude générale de la localisation des franges est hors du programme.
Franges d'égale épaisseur (coin d'air). Franges d'égale inclinaison (anneaux à l'infini).	— Le principe de l'interféromètre de Michelson pourra être donné dans cette partie du programme.
— Diffraction : Principe de Huygens-Fresnel. Diffraction à l'infini par une fente.	Un laser sera utilisé pour les expériences de diffraction.

— Réseaux plans. Diffraction des rayons X par les cristaux, relation de Bragg.	
— Effet photo-électrique ; le photon ; effet Compton.	
— Diffraction des corpuscules ; onde plane associée à une particule. Relation de Louis de Broglie.	— La relation de Louis de Broglie sera donnée sous la forme : $\overrightarrow{p} = \overrightarrow{\hbar k}$ (h barré).

PROGRAMME DE CHIMIE

Toute question de cours portant sur le programme de première année est exclue des épreuves écrites et orales des concours.

Par contre, les problèmes et exercices pourront porter sur les programmes des deux années.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
A. — Les molécules	
I. — STRUCTURE STÉRIQUE DES MOLÉCULES. — Formules brutes et développées. — Isomérie constitutionnelle. — Isomérie optique, molécules chirales. — Isomérie géométrique.	— On introduira les bases de la nomenclature en fonction des besoins du programme de l'année. — On se bornera à définir les divers types d'isomérie qui seront illustrés ultérieurement par des exemples pris dans le programme. — On ne parlera pas des méthodes de séparation des isomères.
II. — L'OXYGÈNE. Importance de l'oxygène, propriétés physiques. Principe de la préparation industrielle purification. Energie d'ionisation et électro-affinité.	— Ici, comme dans toute question du programme, les détails technologiques sont exclus

La molécule O_2 : distance internucléaire, diagramme des orbitales moléculaires, indice de liaison et paramagnétisme de l'état fondamental. Existence de la molécule O_3. Dissociation thermique de l'oxygène ; réaction de l'oxygène avec l'hydrogène. Enthalpie libre de formation des oxydes ; application : réduction d'un oxyde métallique par un métal.	
III. — L'EAU. Les différents états de l'eau ; structure : gaz liquide, solide. 1. Structure électronique, moment dipolaire. 2. Existence de la liaison hydrogène dans l'eau liquide et solide, constante diélectrique. 3. L'eau liquide : conductivité, ionisation de l'eau, *p*H, proton hydraté, mobilité du proton. L'eau solvant : solvatation, aquacomplexes ; eau de cristallisation ; *p*K d'un couple acido-basique dans l'eau.	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
4. Etude de quelques réactions : — enthalpie libre de formation à partir des gaz ; — action du carbone sur l'eau ; — conversion du méthane.	
5. Stabilité de l'eau vis-à-vis des couples oxydo-réducteurs en fonction du *p*H. Etude des quatre couples suivants : $O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \longleftrightarrow 2\ H_2O$, $O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \longleftrightarrow H_2O_2$, $2\ H^+ + 2\ e^- \longleftrightarrow H_2$, $H_2O_2 + 2\ e^- + 2\ H^+ \longleftrightarrow 2\ H_2O$.	
6. Influence de la composition isotopique sur les propriétés physico-chimiques de l'eau, application au fractionnement.	
IV. — L'AMMONIAC.	
Les différents états de l'ammoniac : gaz, liquide, solide.	— Au cours de cette étude, on s'attachera à comparer l'ammoniac à l'eau.
1. Structure électronique, moment dipolaire.	

2. Existence de la liaison hydrogène dans l'ammoniac liquide ; constante diélectrique.	
3. L'ammoniac liquide : ionisation, ion ammonium, mobilité du proton solvaté. L'ammoniac solvant : solvatation, ammino-complexes. Réaction dans l'ammoniac liquide : pouvoir nivelant vis-à-vis des acides et pouvoir différentiant vis-à-vis des bases. Existence de l'électron solvaté.	
4. Les solutions aqueuses de l'ammoniac : interaction entre l'ammoniac et l'eau, dissociation ionique : ammino-complexes. Equilibre liquide-vapeur des mélanges eau-ammoniac ; lecture du diagramme correspondant.	
5. Enthalpie libre de formation de l'ammoniac. Dissociation thermique. Synthèse. Oxydation de l'ammoniac en phase gazeuse. Passage à l'acide nitrique. Importance de l'ammoniac et de l'acide nitrique.	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
Produits de substitution de l'ammoniac en chimie minérale et en chimie organique.	
V. — MONOXYDE DE CARBONE.	
1. La molécule CO : distance internucléaire, fréquence I.R. de vibration.	
2. Energie de liaison, moment dipolaire.	
3. Structure électronique de la molécule.	
4. Etude des composés carbonyles : carbonyles simples ; préparation, stabilité, structure électronique et structure géométrique. Existence des carbonyles polynucléaires.	— On se limitera aux carbonyles des métaux de la première série de transition.
5. Thermodynamique de l'oxydation du carbone : Changement d'entropie standard, graphique $\Delta G = f(t)$. Stabilité et réduction du monoxyde de carbone. Réduction des oxydes métalliques par le carbone et par le monoxyde de carbone.	
VI. — LE CHLORE.	
1. L'atome : structure électronique, isotopes naturels, rayon covalent et rayon ionique, potentiel d'ionisation, électro-négativité.	

2. La molécule : enthalpie de dissociation de la molécule, énergie d'hydratation de l'ion, potentiel redox du couple Cl_2/Cl^-.	
3. Etats d'oxydation du chlore : stabilité en milieu acide et en milieu basique. Diagramme simplifié $E = f(pH)$ des différents degrés d'oxydation du chlore.	
4. Electrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium : conséquences industrielles.	— On pourra utiliser les courbes intensité-potentiel.
5. Etude de quelques réactions du chlore : — action sur l'hydrogène ; étude du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse et en solution ; — action sur les métaux.	
VII. — LES PRINCIPALES CLASSES DE COMPOSÉS ORGANIQUES MONOFONCTIONNELS. LEURS RÉACTIONS D'APRÈS LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES GROUPEMENTS D'ATOMES QU'ILS COMPORTENT.	
On se limitera à quelques propriétés essentielles illustrant la réactivité de la fonction étudiée.	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
1. *Composés à liaisons simples.* Structure électronique des dérivés du carbone saturé. *a*) Liaisons simples C — C et C — H. — *Alcanes :* substitution radicalaire en chaîne, craquage des pétroles. *b*) Liaisons simples à forte polarité entre le carbone et un hétéroatome. — *Dérivés monohalogénés des alcanes :* passage aux autres fonctions monovalentes par substitution nucléophile. Réactions d'élimination. — *Organomagnésiens.* *c*) Liaisons simples entre le carbone et un hétéroatome à caractère nucléophile. — *Alcools :* réactivité nucléophile : déshydratation, estérification. Caractère acide. Oxydation. — *Amines :* réactivité nucléophile : caractère basique, alkylation, acylation, nitrosation.	— On se limitera à l'action des organomagnésiens sur les fonctions simples du programme.

2. *Composés à liaisons multiples.* Structure électronique des dérivés du carbone insaturé. *a*) Liaisons multiples entre carbones. — *Alcènes :* hydrogénations, additions électrophiles ; — *Alcynes :* réactions d'addition et caractère acide de l'acétylène. *b*) Liaison double : C = O (groupement carbonyle). — *Aldéhydes et cétones :* additions nucléophiles suivies ou non de déshydratation. Enolisation comme exemple de tautomérie. Caractère réducteur des aldéhydes. Absorption infrarouge du groupement carbonyle. — *Acides carboxyliques :* acidité. Passage aux fonctions trivalentes dérivées : chlorure d'acide, anhydride d'acide, ester, amide, nitrile. 3. *Composés à liaisons délocalisées.* — *Le benzène :* délocalisation électronique. Substitution électrophile. Influence réciproque	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
du noyau et du substituant dans le phénol et l'aniline.	
4. *Notions sur les composés macromoléculaires.* — Le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polyamide 6/6 : polymérisation ou polycondensation en chaîne, propriétés physiques.	
B. — Le modèle métallique	
I. — Le fer.	
1. Notions sur les éléments de transition (orbitales *d*), configuration électronique des atomes et de leurs ions, magnétisme de spin des ions.	
2. Complexes du fer II et du fer III en se limitant aux ligands Cl^-, H_2, O et CN^-. Diagramme $E = f(pH)$ des différents degrés d'oxydation du fer.	— On bornera cette étude à la coordination octaédrique dans le cadre de la théorie électrostatique du champ cristallin.
II. — Le cuivre.	
Notions sur la conductibilité électrique des métaux.	
Stabilités relatives du cuivre I et du cuivre II et de leurs ammino-complexes en solution.	
Cinétique d'une réaction gaz-solide : action de l'oxygène.	
III. — Le silicium.	
Purification chimique et purification par fusion de zone.	
Notion sur la conduction de l'électricité par semi-conducteurs ; dopage.	
Le groupement SiC_4 dans les composés solides oxygénés.	
Notions sur l'enchaînement des tétraèdres.	
C. — Modèle ionique d'état solide : les oxydes de fer	— On signalera l'existence des diverses propriétés magnétiques des oxydes de fer.
I. — Structures et propriétés physiques.	
1. L'oxyde FeO : comparaison avec les autres oxydes MO de type NaCl. Calcul de l'énergie de réseau.	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
Constante de Magdelung. Non stoechiométrie. Conductivité électrique. Variation avec la pression d'oxygène. 2. L'oxyde Fe_3O_4 et les ferrites : la structure spinelle. Structure idéale et structure réelle. Oxydation de l'oxyde Fe_3O_4 en l'oxyde Fe_2O_3 α ; passage à Fe_2O_3 γ.	
II. — THERMODYNAMIQUE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. 1. Equilibres fer - oxydes - hydrogène - eau et fer - oxydes - monoxyde de carbone - dioxyde de carbone. 2. Enthalpies libres de formation comparées des oxydes et sulfures métalliques ; application à l'élaboration du cuivre.	
D. — **Un exemple de chimie industrielle** I. — LE SOUFRE. 1. Obtention. 2. Propriétés physiques et variétés allotropiques. Interprétation du diagramme du soufre. 3. Passage au dioxyde de soufre.	— On montrera comment les propriétés du sulfure d'hydrogène permettent son isolement à partir d'un gaz naturel et le passage au soufre.

II. — LE DIOXYDE DE SOUFRE. Action de l'oxygène et passage au trioxyde de soufre, anhydride de l'acide sulfurique. Importance du procédé de contact.	
III. — L'ACIDE SULFURIQUE ET LES OLÉUMS. 1. Leur obtention à partir du trioxyde de soufre. 2. Les principales propriétés de l'acide sulfurique et des oléums. Quelques applications industrielles.	— Le professeur pourra mentionner, par exemple, l'industrie des engrais, la sulfonation, l'action sur les alcènes, la préparation de certains sulfates.

TRAVAUX PRATIQUES DE SCIENCES PHYSIQUES (1)

La Commission interministérielle de réforme des programmes des classes préparatoires aux grandes Ecoles scientifiques a longuement insisté sur la nécessité de rénover profondément les programmes de sciences physiques de ces classes et de les compléter par l'organisation de travaux pratiques ; ceux-ci doivent se différencier nettement des séances de travaux pratiques actuellement organisées dans les classes de mathématiques supérieures et de mathématiques spéciales ; ils pourront, dès 1974, faire l'objet d'épreuves dans les concours d'admission.

Les professeurs de mathématiques supérieures auront toute liberté pour choisir les travaux pratiques correspondant au programme de la classe de mathématiques supérieures qu'ils feront exécuter dans un esprit conforme aux indications de la présente circulaire.

Les épreuves de travaux pratiques demandées aux concours d'admission de certaines grandes Ecoles seront établies à partir de la liste figurant en annexe à la présente circulaire. A dessein, celle-ci ne fixe pas une liste de T. P. à exécuter *ne varietur* et qui pourrait donner lieu à un bachotage néfaste dans les classes de concours, mais elle indique les méthodes expérimentales ainsi que les appareils accompagnés de leur spécification technique, qui seront utilisés au cours des séances de travaux pratiques, en assurant aux maîtres la possibilité de donner à leur enseignement le support concret qu'exigent les sciences expérimentales.

A. — PHYSIQUE

1° Méthodes expérimentales

a) *Options P et P'.*

Mesures courantes d'impédances, d'intensité, de tension, de fréquence et de déphasage.

Recherche de caractéristiques d'appareils : caractéristique I (V), résistance interne, sensibilité, amortissement.

(1) Circulaire n° 73-253 du 7 juin 1973.

Pointés longitudinaux et transversaux en optique, mesures d'angles, mesures de longueurs, réalisation d'expériences simples d'interférométrie à deux ondes et de diffraction.

Mesures de température.

b) *Options M et M'.*

Mesures courantes d'impédances, d'intensité, de tension, de fréquence et de déphasage.

Recherche des caractéristiques d'un galvanomètre : résistance interne, sensibilité, amortissement.

Pointés longitudinaux et transversaux en optique, mesures d'angles, mesures de longueurs.

2° Appareils (1)

Oscilloscope cathodique. Générateur de basse fréquence. Alimentation stabilisée tension - courant. *Amplificateur de puissance ou de tension.* Galvanomètre. Voltmètre. Contrôleur universel. Ampèremètre. Enregistreur potentiométrique. Suiveur de spot. Boîtes de capacité. Boîtes de résistances. Boîtes d'inductance. Thermocouple. Thermistance. *Cellules photoélectriques. Thermostat.* Transformateur d'isolement. Lentilles. Lunette autocollimatrice. Collimateur. Viseur à frontal fixe et viseur dioptrique. *Lames semi-réfléchissantes. Interféromètre de Michelson.* Laser. Lampes spectrales. Bancs d'optique. Spectrographes à prisme *et à réseau. Polariseur rectiligne (polaroïds).*

3° Spécifications d'appareils

Oscilloscope cathodique : entrées continu et alternatif ; sensibilité verticale et horizontale ; vitesse de balayage ; bande passante ; existence et utilisation d'une synchronisation ; impédance d'entrée.

Générateur B. F. : gammes de fréquence ; signaux sinusoïdaux et carrés ; impédance de sortie ; tension de sortie.

Alimentation stabilisée tension-courant : gammes de tension et de courant ; limitations en tension et courant.

(1) Les appareils dont les noms sont en italique ne concernent que les options P et P'.

Amplificateur : niveau d'entrée ; impédance d'entrée ; puissance ou tension de sortie ; impédance de sortie ; bande passante.

Galvanomètre : résistance interne ; résistance critique ; sensibilité ; période à vide.

Voltmètre, ampèremètre : position ; type d'appareil (continu ou alternatif) ; classe ; résistance interne ; calibres.

Enregistreur potentiométrique : entrée continu ou alternatif ; sensibilité ; impédance d'entrée ; temps de réponse.

Suiveur de spot : temps de réponse ; vitesse de déroulement.

Boîtes de résistances : précision ; intensité maximale.

Boîtes de capacités : précision ; tension de service.

Boîtes d'inductance : précision ; résistance interne ; intensité maximale.

Thermocouple : lecture de la feuille d'étalonnage.

Thermistance : résistance à une température donnée ; coefficient de température.

Cellules photoélectriques : toutes indications seront données pour le montage, l'utilisation et les caractéristiques.

Thermostat : précision.

Transformateur d'isolement : rapport ; impédance ; puissance maximale ; tension maximale.

Lunette autocollimatrice : grossissement ; diamètre de l'objectif.

Viseur à frontal fixe et viseur dioptrique : grandissement de l'objectif ; ouverture numérique de l'objectif ; grossissement de l'oculaire.

Réseau : nombre de traits.

B. — CHIMIE

1° Thèmes et méthodes

que doivent avoir étudiés les élèves et qui peuvent être mis en jeu pendant les épreuves du concours.

a) *Options MM' PP'.*

1. Etude d'une cinétique chimique.

2. Détermination des constantes d'équilibres en solution aqueuse ionique (*pKa*, *pS*, constante et stabilité de complexes).

3. Détermination de grandeurs thermodynamiques à l'aide de piles et par calorimétrie.

4. Méthodes de dosages volumétriques.

b) *Options P et P' seulement.*

5. Présentation des propriétés qualitatives des ions en solution aqueuse : précipitation, complexation, oxydo-réduction, réactions acido-basiques.

LISTE DES IONS POSSIBLES :

Iions positifs : sodium, potassium, ammonium, magnésium, calcium, baryum, aluminium, plomb, du mercure, argent, du cuivre, du chrome, du fer, du manganèse, du cobalt, zinc.

Ions négatifs : chlorure, bromure, iodure, sulfure, sulfite, sulfate, thiosulfate, nitrite, nitrate, orthophosphate, hydrogéno-carbonate, carbonate, permanganate, chromate, bichromate, oxalate.

Commentaires : la composition qualitative de la solution aqueuse sera fournie au candidat.

6. Techniques de base de préparation, de séparation et de caractérisation en chimie organique utilisant les fonctions au programme.

2° Appareils dont les candidats doivent connaître l'utilisation (1)

*p*H mètre, potentiomètre.
Conductimètre.
Microburette.
Thermostat, calorimètre.
Balance monoplateau.
Spectrophotomètre visible.
Banc Kofler.
Matériel de chromatographie sur papier ou sur couche mince.
Modèles moléculaires.

Postes de chimie organique : chauffage électrique, agitateurs ; ballons tricol, ampoule à brome, ampoule à décanter ; colonne à distiller, réfrigérant ; trompe à eau, matériel de filtration.

(1) Les appareils dont les noms sont en italique ne concernent que les options P et P'.